

## СОДЕРЖАНИЕ КАЛЬЦИЯ В КРИСТАЛЛАХ ОЛИВИНА, ВЫРОСШИХ ИЗ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ РАСПЛАВОВ. ЧАСТЬ 1

© 2014 г. Г. П. Пономарев

Институт вулканологии и сейсмологии ДВО РАН  
684006, г. Петропавловск-Камчатский, бульв. Пийпа, 9  
E-mail: [ponomarev@kscnet.ru](mailto:ponomarev@kscnet.ru)

Поступила в редакцию 11.04.2013 г.

В статье представлены выявленные закономерности содержания кальция в кристаллах оливина в системе основной-ультраосновной расплав–оливин в широком диапазоне условий, полученные по результатам обработки экспериментальных данных, заимствованных из базы данных “ИНФОРЕКС”. Были выделены две группы параметров системы расплав–оливин, ответственных за увеличение, или уменьшение содержания кальция в оливине. Появление в экспериментах низкокальциевых разностей оливинов в системе расплав–оливин, независимо от давления и температуры, в первую очередь обязано низким содержаниям кальция в расплаве.

Ключевые слова: *эксперимент, расплав, оливин, кальций.*

### ВВЕДЕНИЕ

Типоморфные особенности составов кристаллов оливина из основных и ультраосновных пород широко используются для выявления генезиса как минералов этой группы, так и вмещающих их пород. В частности, среди элементов-примесей в оливине изменения содержания кальция являются наибольшими по амплитуде и могут меняться от 0.00n до первых процентов. Вероятно, наиболее значимые обобщения по особенностям содержания кальция в оливинах магматических пород были получены в результате исследований, представленных в [42]. Эти исследователи выявили факторы, влияющие на содержания кальция в кристаллах оливина, указали граничное содержание кальция и истолковали его, как критерий глубинности образования кристаллов оливина. Несмотря на почти полувековой период с момента опубликования этой работы, полученные в ней выводы, по-прежнему широко используются многими исследователями в генетических моделях. Эти закономерности были получены на основе изучения составов 251 кристаллов природных оливинов из пород различной фациальной и генетической принадлежности. Выявленные зависимости были сформулированы следующим образом: 1) содержание кальция не однозначно связано с содержанием железа в кристаллах оливина, хотя в зональных кристаллах эта связь наблюдается; 2) большинство кристаллов оливина из plutонических пород содержат менее 0.1% кальция и устойчиво отличается по этой характеристике от кристаллов оливина из вулканических и гипабиссальных пород; 3) глубина кристаллизации кри-

сталлов оливина играет основную роль в содержании в них кальция, хотя температура кристаллизации также контролирует содержание кальция в оливине. В значительно более поздней подобной обобщающей работе [17] были исследованы особенности содержания элементов-примесей, включая кальций, в оливинах из 75 образцов мантийных пород различного состава и генезиса – орогенные перидотиты, ксенолиты, пикриты, кимберлиты, базальты. Составы кристаллов оливина, собранные в этой работе, продемонстрировали соответствие закономерностям, указанным в работе [42]. Кроме того в [17] по ряду признаков (диапазон содержания, валентность, ионный радиус) были сгруппированы элементы-примеси, а по межфазному распределению кальция создано несколько эмпирических геотермометров.

Наряду с закономерностями, полученными по природным оливинам [42], выявлены и иные связи распределений элементов в равновесной системе расплав–оливин ± минерал(ы) преимущественно по результатам экспериментальных исследований. Создан ряд (постоянно пополняемый) уравнений-моделей по равновесному межфазному распределению кальция с учетом содержания других элементов на основе экспериментальных исследований мультисистемы: расплав–оливин ± ортопироксен ± клинопироксен и т. д., используемые для расчетов *P-T* условий образования фаз. Собственно число уравнений, позволяющих рассчитывать тот или иной параметр равновесной системы с использованием содержания кальция в магматических фазах с участием оливина, невелико. В хронологическом порядке эти результаты выглядят следующим

щим образом. В [19] представлено уравнение для расчета содержания кальция в расплаве, полученное с использованием 1109 экспериментальных результатов, имеющее  $R(\text{коэффициент корреляции}) = 0.79$ , требующее для расчета данные о составе расплава, величинах температуры и давления. Невысокое значение коэффициента корреляции и необходимость учета большого числа данных при расчете делает это уравнение практически не востребовавшимся. Зависимость  $K_d(\text{Ca}) \sim$  магнезиальность оливина, предложенная в работе [26] была протестирована на выборках экспериментальных данных [6] для условий атмосферного давления (1033 точки) и для условий повышенного давления (756 точек) сформированных из базы данных “ИНФОРЕКС” [3], ежегодно пополняемой новыми опубликованными данными. Тестирование показало низкие значения коэффициента корреляции:  $R = 0.5$ , для случая атмосферного давления и  $R = 0.3$  для выборки экспериментов с повышенным давлением. Невысокие значения  $R$  указывают на неинформативность этой зависимости. В публикации [29] представлен геобарометр, основанный на равновесном распределении кальция в системе оливин–клинопироксен с учетом температуры, построенный на ~30 экспериментальных точках, с точностью определения ~1.7 кб. Главным недостатком использования уравнений, построенных на небольшом числе данных, является ограниченность областей составов фаз, где они приложимы, а указанные точности являются реальными только в области составов фаз, использованных для расчета уравнения. Тестирование этого геобарометра на массиве данных, представленном 346 экспериментальными точками (выборка из базы данных “ИНФОРЕКС”) для системы основной–ультраосновной расплав–оливин–клинопироксен из [6] показало значение  $R = 0.73$ . Необходимость учета величины температуры, входящей в уравнение, требует ее независимого расчета, что также усложняет расчет реального значения давления. Наиболее простая зависимость, учитывающая только содержания кальция в расплаве и в кристалле оливина была представлена в работе [33]. Это уравнение было рассчитано по 51 экспериментальной точке для систем SMS, SMAS<sub>Ti</sub>, SMAS<sub>Fe</sub>, SMAS<sub>Na</sub>, SMAS<sub>Cr</sub> в условиях атмосферного давления и характеризуется значением  $R = 0.996$ . Результаты тестирования этого уравнения на выборках 1033 точек и 756 точек [6] показало его возможную пригодность для расчета содержаний кальция в расплаве в условиях атмосферного давления ( $R = 0.92$ ) и непригодность его для условий повышенного давления до 175 кб ( $R = 0.59$ ), что делает это уравнение пригодным для расчетов в достаточно узкой области – только для условий кристаллизации микролитовой фазы в магмах. В [17] представлены 2 геотермометра, созданных на основе изучения 75 природных образцов (от перидотитов до

базальтов), в которых используются содержания кальция. В первом, из предложенных геотермометров, используется содержание кальция в оливине и величина давления. Тестирование этого уравнения на выборке экспериментов в условиях давления до 175 кб (756 точек) показало невысокое значение  $R$  (0.7). Во втором уравнении используются величины давления и распределение кальция между оливином и клинопироксеном. Проверка этого уравнения на системе основной–ультраосновной расплав–оливин–клинопироксен (выборка, представленная 346 точками из базы данных “ИНФОРЕКС” [6] показала коэффициент корреляции, при расчете по этому уравнению, 0.54. В качестве первичных независимых значений давления для расчетов этих двух уравнений из [17] авторами были использованы числовые значения, полученные с помощью барометрического уравнения из работы [29]. Сложности, возникающие при использовании этого уравнения, были рассмотрены выше. В качестве первичных независимых значений температуры в работе [17] использованы значения, вычисленные по уравнению из [13], в котором участвуют составы ортопироксена, клинопироксена и величины давления, а среднеквадратичная ошибка расчетов по этому уравнению составляет 15°C. Тестирование этого уравнения [6] на выборке, представленной системой основной–ультраосновной расплав–ортопироксен–клинопироксен (246 экспериментальных точек) показало значение  $R = 0.79$  и величину среднеквадратичной ошибки – 54°C. Два подобных уравнения, созданные для этого парагенезиса из [6] имеют  $R \sim 0.9$  и среднеквадратичную ошибку – 34.6°C и 38.6°C. Ряд уравнений, для расчетов температур и давлений с помощью парагенезисов с участием оливина, включающими наряду с другими элементами и кальций, рассмотрены в обобщающей работе [41] и были протестированы Г.П. Пономаревым и М.Ю. Пузанковым [6], показавшими, как правило, более низкие статистические характеристики, по сравнению с указанными в этой работе. В монографии [6] представлена группа уравнений для расчетов содержаний кальция в расплаве в различных парагенезисах с участием оливина, полученных по выборкам экспериментальных результатов из базы данных “ИНФОРЕКС”, являющейся, вероятно, наиболее полной на сегодня подборкой экспериментальных данных для расплавных систем. Кроме того, в монографии представлены уравнения, большинство из которых не имеют аналогов, для выявления равновесности–неравновесности ряда породообразующих парагенезисов с участием расплава, оливина и других породообразующих минеральных фаз. Это позволяет отбраковывать неравновесные парагенезисы, непригодные для расчетов.

Наряду с вышеперечисленными работами, предлагающими собственно уравнения для расчетов па-

раметров предположительно равновесных природных магматических систем с участием оливина и использующих концентрации кальция в этих фазах, существует еще ряд публикаций, где обсуждаются роли различных факторов, влияющих на содержания кальция в этих минеральных фазах и расплавах (стеклах). В хронологическом порядке среди этих публикаций, вероятно, можно указать следующие работы. В [32] были рассчитаны коэффициенты распределения ряда элементов, включая кальций, в системе оливин–основная масса из основных эффузивов (8 образцов) и рассмотрена возможность их использования как индикаторов равновесия и геотермометров. Распределение некоторых редких элементов, а также кальция в системе основной расплав–оливин, по результатам экспериментальных исследований, обсуждается в [15], где рассмотрено влияние температуры и состава расплава, определяющие термодинамические характеристики системы. В публикации [27] рассмотрены особенности диффузии кальция в кристаллах оливина и влияние на этот процесс температуры, давления,  $f_{O_2}$  с учетом анизотропии кристаллов. Вероятно, наиболее всеобъемлющим среди этих исследований, является термодинамический анализ экспериментальных данных по распределениям ряда элементов, включая кальций, в системе оливин–расплав, представленный в работе [9], где, с помощью низкой корреляционной связи  $K_d$  оливин–расплав, демонстрируется невысокая информативность распределения кальция, по сравнению с аналогичным  $K_d$  для магнезия. В [17, 40, 49] рассмотрено влияние валентности ионов и радиуса элементов на величину  $K_d$  оливин–расплав и изоморфизм температуры и давления для ряда примесных элементов в оливине, включая кальций. Влияния на коэффициенты распределения для магнезия, марганца, кальция между оливином и расплавом таких характеристик, как заряд/радиус иона, структура расплава, степень его полимеризации и химический состав с учетом влияния температуры рассматриваются в [38, 39].

Приведенный выше обзор показывает, что существует весьма ограниченное число уравнений, основанных на использовании  $K_d$  кальция в системе расплав–оливин, для расчетов параметров этой системы. Использование этих уравнений, по большей части, ограничено как составами фаз, так и  $P$ - $T$  условиями. Уравнения для расчета концентраций кальция в расплаве [6] позволяют проводить расчеты в достаточно широком диапазоне составов фаз и  $P$ - $T$  условий, но требуют привлечения данных по содержаниям некоторых элементов в равновесном расплаве, что не всегда возможно, в частности, для пород, испытавших вторичные изменения. Основными причинами, ограничивающими использование  $K_d$  кальция в системе расплав–оливин, являются невысокие численные значения корреляционных связей с составом и  $P$ - $T$  условиями, на что было об-

ращено внимание в [9], где они проанализированы на 4 выборках расплав–оливин (см. ниже).

Общей проблемой, при использовании величины  $K_d$  в системе расплав–кристалл для создания уравнений, позволяющих вычислять разного рода величины, описывающие систему с желаемой точностью на основе равновесного межфазного распределения компонентов, являются расчеты активностей компонентов в каждой из фаз, сложно зависящих от концентраций этих компонентов в фазах. Если в системе расплав–оливин оливиновую фазу можно рассматривать, как раствор, близкий к идеальному [1], то для силикатных расплавов предлагается ряд моделей их строения, и используются различные подходы к расчету активностей компонентов в расплаве [3]. Так, например, в [8] используется эмпирическая зависимость для расчета активности  $SiO_2$  в расплаве. Кроме того, применительно к  $K_d$  кальция, в системе расплав–оливин на низкую информационную значимость этого коэффициента указывают невысокие значения корреляционных связей как с элементами в расплаве и оливине, так и с интенсивными параметрами этой системы (см. ниже). Это делает расчеты только на основе  $K_d$  кальция малоприменимыми из-за низких значений коэффициента корреляции и большой величины среднеквадратичной ошибки.

На фоне трудностей, существующих как при создании уравнений–инструментов, так и при их использовании, определение глубинности образования магматических пород с использованием граничного содержания кальция в кристаллах оливина, предложенное в [42], выглядит наиболее простым, из числа имеющихся, генетических критериев.

С момента выхода работы [42] накопилось большое количество аналитических данных по содержанию кальция и других элементов в минеральных ассоциациях с участием оливина как в горных породах различного генезиса, так и в расплавах, полученных в экспериментальных условиях. В первую очередь, это касается экспериментальных результатов, которые позволяют проверить реальность граничного значения содержания кальция и уточнить причины появления низкокальциевых разностей оливина в магматических горных породах. В монографии [6] были обобщены результаты экспериментальных данных в “сухих” условиях для случаев атмосферного и повышенного давлений, с использованием базы данных “ИФОРЕКС” [3] и представлены уравнения для расчетов содержания кальция в равновесном с кристаллами оливина расплаве. На основе собранных экспериментальных данных было показано, что содержание кальция в кристаллах оливина, выросших из магматического расплава, имеет нижний предел ( $\sim 0.1$  вес. % CaO), подтверждающий отчасти выводы [42], но практически не зависящий от давления и температуры. Это граничное значение ( $\sim 0.1$  вес. % CaO) несколько отлича-



ется от 0.1 вес. % Са из [42], равного ~0.14 вес. % СаО, что очень часто путается при использовании и цитировании. Вероятно граничное значение, полученное в [42] до некоторой степени условно, в связи с невысокой точностью анализа. Точность в третьем знаке после запятой при определении содержания кальция локальными методами стала возможной только в последние 10–15 лет. Использование граничного значения для окиси кальция, вместе с рядом данных по природным объектам, позволили Г.П. Пономареву и М.Ю. Пузанкову [6] прийти к выводу, что причиной низких содержаний кальция в оливинах из плутонических пород является не давление, а различного рода переуравновешивания составов кристаллов оливина в солидусной области с участием флюида и что алмазы, содержащие низкокальциевые оливины, имеют не расплавный генезис. Однако роль флюидной компоненты, существенно влияющей на особенности фазовых равновесий в системе расплав–минерал, оставалась не ясной.

В настоящее время число экспериментов, в которых среди новообразованных из расплава фаз присутствуют кристаллы оливина и количество экспериментальных точек, в зависимости от условий эксперимента, колеблется от нескольких сотен до ~1000, позволяет получать статистически значимые результаты обработки этих данных. Настоящая публикация посвящена рассмотрению экспериментальных исследований, проведенных как в “сухих” условиях, так и с участием летучих, и сделанным обобщениям по влиянию различных факторов на содержания кальция в кристаллах оливина в контролируемых экспериментальных условиях. Эти данные позволили увязать численную величину граничного значения содержания СаО в кристаллах оливина с условиями образования. Эти же данные, применительно к природным разностям кристаллов оливина, позволили по иному взглянуть на причины существования низкокальциевых разностей этого минерала в ряде магматических пород.

Результаты обработки собранных экспериментальных данных и полученные по ним выводы представлены ниже.

#### ОСОБЕННОСТИ СОДЕРЖАНИЙ КАЛЬЦИЯ В КРИСТАЛЛАХ ОЛИВИНА, ВЫРОСШИХ В ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ

Для создания выборок экспериментальных результатов, представленных парагенезисом основной–ультраосновной расплав–оливин, была использована база данных “ИНФОРЕКС” [3], дополненная этими авторами рядом экспериментальных результатов, опубликованных в периодической печати, включительно по 2011 г. Были сформированы 4 выборки: “сухие” условия (2 выборки) – ат-

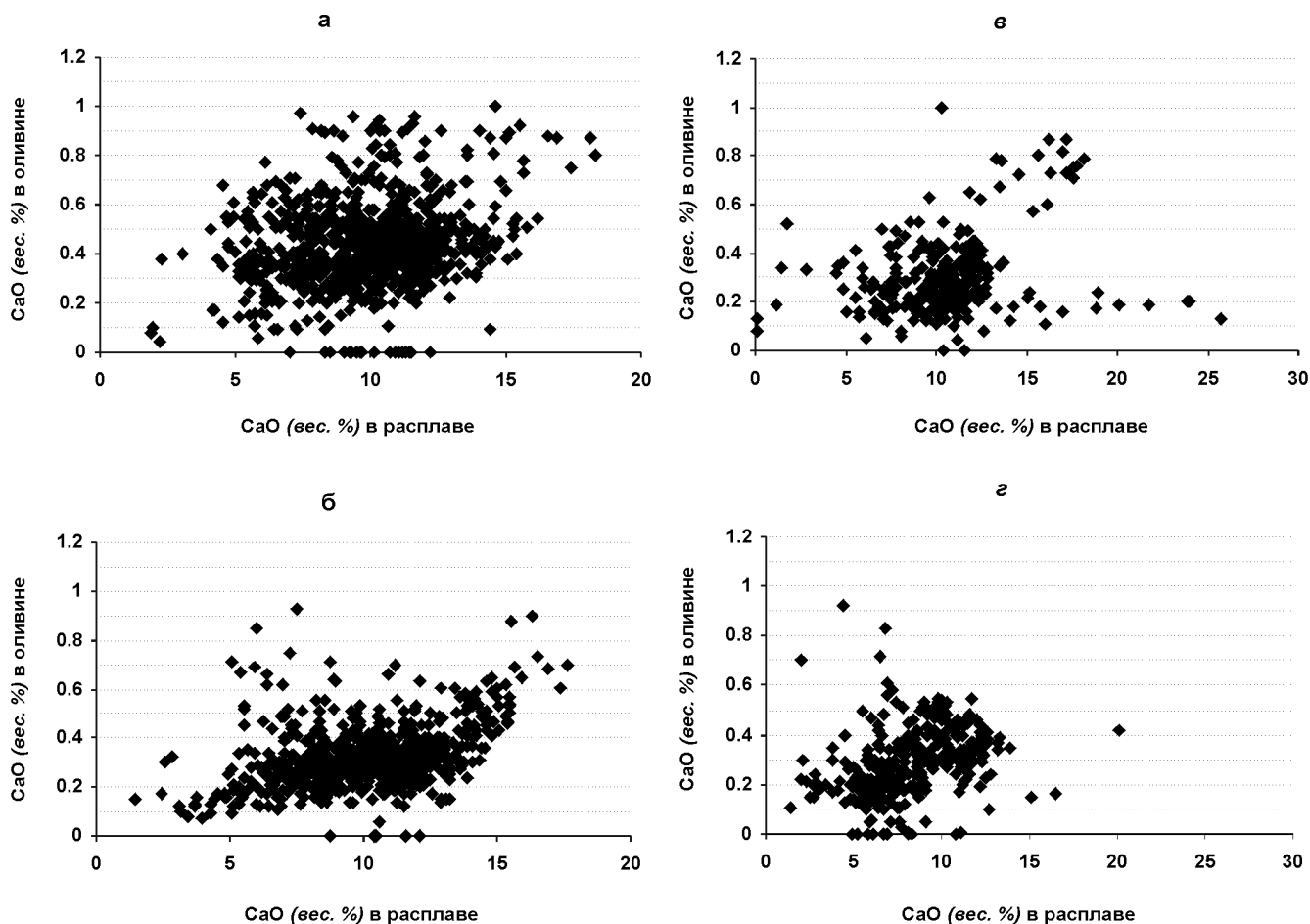
мосферное и повышенное (до 175 кбар) давление и с участием флюида (2 выборки) – недосыщенные (0.1–35 кбар) и водонасыщенные (0.1–125 кбар). Разделение экспериментальных данных на ненасыщенные и насыщенные флюидом (водой) группы выполнено в базе данных “ИНФОРЕКС”, согласно модели из [2]. Выборки экспериментальных результатов в “сухих” условиях ограничены в большинстве своем основными–ультраосновными составами равновесных расплавов (стекол); в выборках с участием флюидной составляющей диапазон составов шире – вплоть до кислых разностей расплавов.

Основной задачей исследований собранных экспериментальных данных было выявление корреляционных связей содержаний кальция в кристаллах оливина, выросших в расплаве, с составами этих кристаллов оливина, равновесного с ними расплава при разных условиях эксперимента ( $P$ - $T$ , “сухие” условия, условия с участием флюида). При расчетах численных значений корреляционных связей содержаний кальция в кристаллах оливина с другими величинами в системе, в каждом из массивов нулевые значения содержаний используемых величин предварительно отбрасывались. Минимальной пороговой величиной корреляционной связи было выбрано значение 0.2, так как при более низких численных значениях начинаются хаотичные смены знака связи, а численные значения величины связи становятся чувствительными к крайним значениям исследуемых величин. Корреляционные связи содержания окиси кальция в кристаллах оливина с содержаниями в нем окиси магния и закиси железа численно практически идентичны с точностью до сотых долей, но разнятся по знаку связи. Поэтому приводится только связь с содержанием MgO в кристалле оливина. Расчет корреляционных связей проводился для вес. % окислов элементов, но далее в тексте при обсуждении корреляционных связей, для удобства восприятия, используются преимущественно обозначения в виде символов элементов.

Для выявления особенностей поведения кальция в “сухой” системе расплав–оливин при атмосферном давлении был использован массив, состоящий из 1033 экспериментальных точек, созданный ранее [6] для расчетов ряда эмпирических формул, дающих возможность вычислять условия образования указанного парагенезиса. В этом массиве данных были исследованы численные величины корреляционных связей содержания кальция в кристаллах оливина, в зависимости от состава расплава, состава кристаллов оливина и условий проведения эксперимента (температура, фугитивность кислорода). Численные значения корреляционных связей, расположенные в порядке убывания их модуля выглядят следующим образом:  $Mn_{ol} - (0.52)$ ;  $Ca_m - (0.41)$ ;  $Mg_{ol} - (-0.37)$ ;  $Si_m - (-0.34)$ ;  $T - (-0.33)$ ;  $Mg_m - (-0.27)$ ;  $Fe_m^{2+} - (0.25)$ ;  $Mn_m - (0.25)$ , где  $Ca_m$ ,  $Mg_{ol}$  и т. д. – концентрации указанных элементов в

окисной форме в расплаве и оливине). Особенности распределения численных значений содержаний  $\text{CaO}$  в кристаллах оливина, выросших в расплавах в условиях атмосферного давления представлены на рис. 1а. Для лучшей наглядности области содержаний  $\text{CaO}$  в оливине менее 0.1 вес. % на приводимом рисунке были отброшены 52 точки с содержаниями от 1% до 5.14%. Первое, что отчетливо видно, это то, что кристаллы оливина в подавляющей массе экспериментов содержат более 0.1 вес. %  $\text{CaO}$ . Среди содержаний менее 0.1 вес. % можно выделить 2 группы значений: собственно нулевые содержания и содержания до 0.1 вес. %  $\text{CaO}$ . Среди экспериментальных результатов с содержаниями  $\text{CaO}$  в оливине менее 0.1 вес. % (32 точки) нулевые содержания встречены в 26 случаях, 24 точки из них составляют данные из одной работы, авторы которой не указывают, в приводимых анализах оливинов, содержания кальция. К сожалению,

подобная практика не редкость при исследованиях составов кристаллов оливина, полученных, как в экспериментах, так и при исследованиях природных разностей оливина. Интерес представляют 8 точек с содержаниями  $\text{CaO}$  в оливине от 0.04 до 0.09 вес. % и 2 точки с нулевыми содержаниями (из работы где определения кальция проводились), что соответствует содержаниям в расплаве  $\text{CaO}$  от 2.18 до 14.39 вес. %. Характер распределения точек на графике позволяет предположить, что при концентрациях  $\text{CaO}$  в расплаве менее 4–5 вес. % его содержания в кристаллах оливина, выросших в равновесных условиях из этого расплава могут быть и менее 0.1 вес. %. Причинами (существования 2 точек с нулевыми содержаниями и 6 экспериментальных результатов в которых кристаллы оливина содержат  $\text{CaO}$  менее 0.1 вес. % при содержаниях  $\text{CaO}$  в расплаве более 5 вес. %) предположительно могут быть аналитические ошибки в определении



**Рис. 1.** Зависимости содержаний окиси кальция в кристаллах оливина от содержаний его в равновесном расплаве.

а – вид зависимости для экспериментов при атмосферном давлении в “сухих” условиях; б – вид зависимости для экспериментов при повышенном давлении до 175 кбар в “сухих” условиях; в – вид зависимости для экспериментов с недосыщенными водой расплавами при давлениях до 35 кбар; г – вид зависимости для экспериментов с насыщенными водой расплавами при давлениях до 125 кбар.

концентраций кальция в фазах и локальная неравновесность фаз. Основанием для этих предположений является распределение численных величин корреляционных связей и составы расплава в этих 6 экспериментах. С одной стороны, расплав (стекло) в этих экспериментах содержит более 5 вес. % окиси кальция, элемента наиболее сильно положительно влияющего на содержание кальция в оливине (0.42). С другой стороны, эти расплавы характеризуется умеренными (на фоне остальных экспериментов в этой выборке) значениями отрицательно влияющих величин, таких как содержания магния в оливине и расплаве, содержания кремния в расплаве и равновесная температура. Одновременное существование, как аналитических ошибок, так и локальных неравновесий фаз достаточно типично для экспериментальных результатов при высоких давлениях, что хорошо видно в материалах публикаций (см. ниже).

Набор величин, влияющих на распределение кальция в “сухой” системе расплав–оливин при повышенных давлениях (до 175 кбар) и представленной 756 точками, отчасти подобен набору влияющих величин в этой системе при атмосферном давлении. На содержания кальция в кристаллах оливина при повышенных давлениях влияют следующие величины:  $Mg_m - (-0.41)$ ,  $T - (-0.39)$ ,  $Ca_m - (0.32)$ ,  $Mn_{ol} - (0.26)$ ,  $(Cr_m - (-0.25), P - (-0.24), Si_m - (0.21), Mg_{ol} - (-0.21) Al_{ol} - (0.21)$ . Распределение точек по содержаниям CaO в оливине, в зависимости от его содержания в расплаве, представлено на рис. 1б. Для наглядности так же, как и в случае выборки при атмосферном давлении были удалены 5 точек с содержаниями CaO в оливине более 1 вес. % (1.1–3.2 вес. %). Как и в выборке при атмосферном давлении число экспериментальных результатов с кристаллами оливина, содержащими менее 0.1 вес. % CaO, незначительно – 10 точек. В 4 случаях содержания CaO в расплаве ограничено 5 вес. %, как и в случае подобных точек из массива экспериментальных результатов при атмосферном давлении. 5 точек с нулевыми содержаниями CaO в оливине и 1 точка с 0.06 вес. % CaO, лежащие в области содержания CaO в расплаве 8–12%, не имеют аномальных значений отрицательно влияющих величин (содержание магния, температура, давление). Это позволяет полагать причинами существования этих точек аналитические ошибки и локальную неравновесность фаз в исследуемых системах.

Выборка экспериментов, сформированная из недосыщенных флюидом расплавов, содержит 312 экспериментальных результатов, проведенных в интервале давлений 0.1–35 кбар. Набор величин, влияющих на содержания кальция в оливине, ограниченных модулем 0.2, следующий:  $Al_{ol} - (0.5)$ ,  $Mn_{ol} - (0.48)$ ,  $Ti_{ol} - (0.39)$ ;  $P - (-0.37)$ ;  $Cr_m - (-0.36)$ ;  $Mg_{ol} - (-0.34)$ ,  $Mg_m - (-0.29)$ ,  $Ca_m - (0.27)$ ,  $Na_m - (0.27)$ ,  $Ti_m - (0.23)$ ,  $Mn_m - (0.2)$ . Распределение содержаний CaO в оливине, в зависимости от его содержаний в

расплаве, представлено на рис. 1в. Для лучшей наглядности интервала содержаний менее 0.1 вес. % CaO в оливине была отброшена 1 точка из этого массива, представленная содержанием 15.76 вес. % CaO в оливине. Как и в двух выборках, представленных экспериментами в “сухих” условиях, число точек с содержаниями CaO в оливине менее 0.1% представлено небольшим числом – 8 точек. В двух точках это нулевые содержания CaO в оливине и 6 точек лежат в интервале содержаний 0.04–0.08 вес. %. Во всех восьми случаях, как отрицательно влияющие, так и положительно влияющие величины не имеют аномальных численных значений на фоне аналогичных значений каждой из этих величин.

Выборка, представленная экспериментами с расплавом, насыщенным водным флюидом, содержит результаты 336 опытов, проведенных в интервале давлений от 0.3 кбар до 125 кбар. Были выявлены следующие величины, влияющие на содержание CaO в равновесных кристаллах оливина:  $Fe_m - (0.46)$ ,  $Mg_{ol} - (-0.45)$ ,  $Si_{ol} - (-0.36)$ ,  $Ti_m - (0.34)$ ,  $Ti_{ol} - (0.33)$ ,  $P - (-0.32)$ ,  $Ca_m - (0.31)$ ,  $Cr_m - (-0.28)$ ,  $fo_2 - (-0.27)$ ,  $Si_m - (-0.24)$ ,  $Cr_{ol} - (0.24)$ ,  $Mg_m - (-0.2)$ ,  $Mn_{ol} - (0.2)$ . Распределение содержаний окиси кальция в кристаллах оливина, равновесных с насыщенным флюидом расплавом, в зависимости от содержания ее в этом расплаве, представлено на рис. 1г. Для наглядности графической зависимости удалена одна точка с содержанием CaO в оливине равно 1.71 вес. %. Кристаллы оливина, содержащие CaO менее 0.1 вес. %, присутствуют в 18 экспериментальных результатах, из которых в 10 случаях это нулевые содержания, а в 8 случаях – содержания CaO от 0.01 до 0.06 вес. %. Среди экспериментов с нулевыми содержаниями CaO в кристаллах оливина присутствуют 5 точек с аномально низкими содержаниями железа в расплаве (1–3 вес. % FeO) и один эксперимент проведен в условиях давления 50 кбар. В 8 точках содержания окиси кальция в оливине составляют 0.01–0.06 вес. %. Эти 8 экспериментов, за исключением 1 точки ( $P = 2$  кбар), проводились при давлениях от 50 до 125 кбар, включая и одну точку из указанных выше 10 случаев с нулевым содержанием CaO. Все экспериментальные результаты, проведенные в интервале давлений 50–125 кбар, заимствованы из одной публикации [25].

#### ОБСУЖДЕНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ, ВЫЯВЛЕННЫХ ПО ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫМ ДАННЫМ

Первое, что позволяют утверждать обработанные результаты собранных экспериментальных исследований, это то, что в подавляющем большинстве случаев, кристаллы оливина, выросшие из силикатного расплава в широком диапазоне условий (состав, давление, температура, флюидонасыщенность), представлены кальцийсодержащими разновидностями (содержащими более 0.1 вес. % CaO (рис. 1)).

Основанием для этого утверждения являются следующие данные. Ниже этой границы в интервале 0.1–0 значений относительно интервала содержаний 0.2–0.1 происходит “катастрофическое” уменьшение числа экспериментальных результатов с сотен точек до единичных случаев, что позволяет предполагать преимущественно случайный, вероятностный характер их появления. Это граничное значение отличается от границы, предложенной в [42], и, вероятно, является более точным, так как основано на росте кристаллов оливина в контролируемых по большей части условиях, в отличие от данных по природным оливинам, где могут сказываться солидусные и метаморфические переуравновешивания. Кроме того, на аналитические данные 70-х гг. мог сказываться и небольшой опыт применения микрозондового анализа в геологии. Выборка экспериментов в “сухих” условиях при атмосферном давлении (1033 эксперимента) содержит 8 точек с содержаниями СаО в оливине менее 0.1 вес. %, что составляет ~1% (без учета 24 экспериментальных результатов из работы, авторы которой не указывают в приводимых анализах оливинов содержания кальция в них). Выборка экспериментов в “сухих” условиях при давлениях до 175 кбар (756 экспериментов) содержит 10 точек с содержаниями менее 0.1 вес. % СаО в оливине, что составляет ~2%. В выборке, представленной экспериментами с недосыщенным флюидом расплавом (312 точек), проведенных в интервале давлений 0.1–35 кбар, содержится 8 экспериментальных результатов с кристаллами оливина, содержащими менее 0.1 вес. % СаО, что составляет – 3%.

Эксперименты с насыщенными флюидом расплавами образуют выборку, состоящую из 336 точек, они проводились в интервале давлений 0.1–125 кбар. В 18 случаях оливин содержит менее 0.1 вес. % СаО, что составляет 6%. В 8 случаях среди этих 18 точек низкокальциевые оливины образовались в экспериментах при давлениях от 50 до 125 кбар [25]. Причиной появления низкокальциевых кристаллов оливина в экспериментальных результатах являются низкие содержания – менее 4 вес. % СаО в стартовом расплаве, что будет рассмотрена ниже. Если же отбросить данные по 8 точкам из этой работы, то максимальные значения давления в экспериментах из этой выборки ограничены величиной 20 кбар. Число же случаев в этой выборке с содержаниями низкокальциевого оливина равняется 3% и сопоставимо с результатами из других рассмотренных выборок.

Второй отчетливой особенностью содержаний кальция в кристаллах оливина, выросших из силикатного расплава, является существование устойчивых корреляционных связей с содержаниями ряда элементов в кристаллах оливина, в расплаве и *P-T* условиями проведения экспериментов. Все эти корреляционные связи, превышающие численное значение 0.2 представлены в табл. 1.

Полученные корреляционные связи можно разделить на 2 группы по знаку связи. Для состава оливина приводятся только значения корреляционной связи содержаний кальция и магния, так как численные значения этой связи для магния и железа практически идентичны но противоположны по знаку.

**Таблица 1.** Корреляционные связи содержаний кальция в кристаллах оливина, выросших из расплава в экспериментальных условиях

№ п/п	Экспериментальные условия	Корреляционные связи
1	“сухие” расплавы в условиях атмосферного давления (1033 точки)	$Mn_{ol} - (0.52)$ , $Ca_m - (0.41)$ , $Mg_{ol} - (-0.37)$ , $Si_m - (-0.34)$ , $T - (-0.33)$ , $Mg_m - (-0.27)$ , $Fe_m^{2+} - (0.25)$ , $Mn_m - (0.25)$
2	“сухие” расплавы в условиях повышенного давления до 175 кбар (756 точек)	$Mg_m - (-0.41)$ , $T - (-0.39)$ , $Ca_m - (0.32)$ , $Mn_{ol} - (0.26)$ , $Cr_m - (-0.25)$ , $P - (-0.24)$ , $Si_m - (0.21)$ , $Mg_{ol} - (-0.21)$ , $Al_{ol} - (0.21)$
3	недосыщенные флюидом (вода) расплавы в условиях давлений до 35 кбар (312 т.)	$Al_{ol} - (0.5)$ , $Mn_{ol} - (0.48)$ , $Ti_{ol} - (0.39)$ , $P - (-0.37)$ , $Cr_m - (-0.36)$ , $Mg_{ol} - (-0.34)$ , $Mg_m - (-0.29)$ , $Ca_m - (0.27)$ , $Na_m - (0.27)$ , $Ti_m - (0.23)$ , $Mn_m - (0.2)$
4	насыщенные флюидом (вода) расплавы в условиях давлений до 125 кбар (336 т.)	$Fe_m - (0.46)$ , $Mg_{ol} - (-0.45)$ , $Si_{ol} - (-0.36)$ , $Ti_m - (0.34)$ , $Ti_{ol} - (0.33)$ , $P - (-0.32)$ , $Ca_m - (0.31)$ , $Cr_m - (-0.28)$ , $f_{O_2} - (-0.27)$ , $Si_m - (-0.24)$ , $Cr_{ol} - (0.24)$ , $Mg_m - (-0.2)$ , $Mn_{ol} - (0.2)$



Прямая корреляционная зависимость связывает содержания железа и примесей (алюминия, титана, хрома, марганца) в кристаллах оливина с содержаниями в них кальция. Постоянно присутствующими во всех 4 выборках, являются только связи содержаний кальция, железа и марганца в оливине. Вероятно, генетической причиной связей содержаний железа, кальция, марганца, титана, хрома, является близость их ионных радиусов. В кристаллах оливина, выросших в экспериментах при повышенном давлении и с участием водного флюида, наблюдается усиление положительных корреляционных связей содержаний кальция и содержаний указанных элементов-примесей, включая и алюминий, отличающийся существенно меньшим ионным радиусом от указанных выше элементов-примесей. Возможно, давление и присутствие флюида в расплаве влияют на особенности роста и закономерности вхождения элементов-примесей в структуру кристаллов оливина, образовавшихся в этих условиях. Хотя возможно, что часть примесей может носить внеструктурный характер и на них также может влиять присутствие флюида.

С другой стороны, содержания кальция в оливине связаны прямой корреляционной зависимостью во всех 4 выборках с содержаниями кальция в расплаве. Связь эта является генетической, но не является первой, по численному значению величины связи, во всех выборках. В насыщенных водным флюидом расплавах на первое место по численному значению величины связи выходит железо. Причем эта зависимость становится более сильной, достигая численного значения 0.55 после отбрасывания экспериментов в интервале давлений 50–125 кбар из работы [25]. Ранее связи содержаний кальция в кристаллах оливина с его содержанием в расплаве при относительной активности железа были выявлены экспериментальными исследованиями [26]. Если предположить, что связь кальций–железо является генетической, то возможной причиной этого может быть перестройка структуры расплава под действием флюида, сказывающаяся на подвижности ионов кальция в зависимости от содержаний железа в расплаве. Косвенно на существование этой перестройки указывает понижение корреляционных связей  $Fe_m-Fe_{ol}^{2+}$ , несомненно, являющихся генетическими, в экспериментах с участием флюида относительно экспериментов в “сухих” условиях. Для обеих выборок в “сухих” условиях величина этой связи составляет ~0.7; в выборках с участием флюидной составляющей эта связь понижается до значений 0.1–0.44. Для связи  $Mg_m-Mg_{ol}$  такого рода изменения отсутствуют.

Отрицательные корреляционные связи содержаний кальция в кристаллах оливина с содержаниями магния в расплаве и оливине и величинами температуры и давления установлены во всех 4 выборках из экспериментальных результатов. В выбор-

ках с участием флюида влияние температуры становится незаметным, и усиливается влияние давления. Можно предположить, что связи содержания кальция в оливине с содержанием магния в оливине и величиной давления имеют генетическую основу из-за разности размеров ионов.

Выше указывалось, что в каждой из 4 выборок присутствуют кристаллы оливина в количествах от 1 до 3%, содержащие менее 0.1 вес. % CaO. Выявленные генетические связи между содержанием кальция в кристаллах оливина и двумя группами разнонаправленно влияющих величин (положительно – содержания кальция и железа в расплаве; отрицательно – магний в расплаве и оливине, температура и давление) не оказывают видимого влияния на присутствие низкокальциевых оливинов. Численные значения указанных влияющих величин в этих экспериментах не являются аномальными и не отличаются от данных по другим экспериментам в выборках, где оливины представлены кальцийсодержащими разностями. Это позволяет предположить, что существующие 1–3% низкокальциевых оливинов в 4 выборках могут быть обязаны двум причинам: аналитическим ошибкам и локальным неравновесиям образованных фаз. Исключением по величинам давления в выборке с флюидонасыщенным расплавом оказались результаты из работы [25]. В этих экспериментах существование низкокальциевых разностей оливина может быть связано с величиной давления (50–125 кбар), при котором проводились эти эксперименты, или низким содержанием кальция в стартовом материале. Для выяснения роли каждой из этих связей были собраны экспериментальные данные из публикаций за последние годы, не вошедшие в использованные 4 выборки. В этих экспериментальных исследованиях в большинстве использованы стартовые материалы предположительно соответствующие мантийному веществу с различной долей флюидной составляющей. Эти данные систематизированы и представлены в табл. 2.

Данные табл. 2 отчетливо показывают, что, в отличие от экспериментальных результатов, сгруппированных в вышерассмотренных 4 выборках, низкокальциевые кристаллы оливина, наряду с кальцийсодержащими разностями, в экспериментах с расплавами, образующимися при плавлении ультраосновных пород при давлениях от 40 до 260 кбар достаточно широко распространены. Из числа причин, влияющих на содержания кальция в кристаллах оливина, судя по данным табл. 2, в первую очередь можно назвать низкие содержания CaO в стартовом материале ~3–4 вес. %. При содержаниях более ~7–9 вес. % (пункты 1, 2, 7, 10, 16 из табл. 2) образуются преимущественно кальцийсодержащие разности оливина. Второй причиной, возможно, является продолжительность экспериментов, не позволяющая достигать равновесия расплав–оливин. При продолжительности эксперимента более 90 ч,



**Таблица 2.** Условия проведения экспериментов и содержания кальция в стартовых материалах, стеклах и новообразованных фазах оливина

№ п/п	Система, <i>T-P</i> условия экспериментов, новообразованные фазы	Содержание СаО вес. % в стартовом материале	Содержание СаО вес. % в стекле	Низкокальциевые фазы	Кальций содержащие фазы
Эксперименты в “сухих” условиях					
1	металл-силикатно-углеродная система, 1500°C, 55 кбар, оливин	щелочной базальт 6.68			7
2	афанитовый кимберлит, 900–1400°C, 55–120 кбар, оливин	16.58		1	10
3	перидотит KLB-1, 1600–2200°C, 210–240 кбар, рингвудит	3.44		9	4
Эксперименты с участием флюидных компонентов					
4	перидотит–H <sub>2</sub> O, 740–1200°C, 32–60 кбар, оливин	3.22	~ 2 – 7	13	4
5	перидотит–H <sub>2</sub> O–CO <sub>2</sub> , 1090–1290°C, 40–60 кбар, оливин	3.28–4.92	~ 3 – 24	8	5
6	перидотит–карбонатитовая система {(ol, орх, срх) <sub>30</sub> carb <sub>70</sub> }, 1300–1400°C, 70 кбар, оливин		11.6–12.3		2
7	перидотит–магнезит, 1300–1700°C, 60–100 кбар, оливин	3.54–14	~ 7 – 24	19	12
8	перидотит–магнезит–калиевый карбонат, 1100–1700°C, 60–100 кбар, оливин	0.8–3.1	~ 1.4 – 18.9	22	
9	гранатовый лерцолит–H <sub>2</sub> O–CO <sub>2</sub> , 1100–1600°C, 60–100 кбар, оливин	3.47	6.1–23.1	10	
10	гранатовый верлит–H <sub>2</sub> O–F, 1200–1500°C, 60–100 кбар, оливин	9.71	20.2–41.8	3	6
11	кимберлит H <sub>2</sub> O/CO <sub>2</sub> , 1300–1800°C, 60–120 кбар, оливин	6.8–16.9	5.9–20.2	13	3
12	смесь оливин, перидотит KLB-1 + H <sub>2</sub> O, 1350–14500°C, 100–130 кбар, оливин, вадслеит, рингвудит	менее 3.2	11.6–18.3	10	
13	перидотит–карбонатно-хлоридная система, 1200–1800°C, 70–165 кбар, оливин, вадслеит.	3.28	~ 10–29	14	1
14	карбонатизированный перидотит, 1300–1630°C, 100–200°C кбар, оливин, вадслеит, рингвудит.	3.6	~ 7–20	17	
15	перидотит–H <sub>2</sub> O–CO <sub>2</sub> , 1200°C, 100–210 кбар, оливин, вадслеит, рингвудит	2.84	~ 11–14	2	1
16	карбонатизированный перидотит (системы CMS–CO <sub>2</sub> , CMAS–CO <sub>2</sub> ) 1510–1900°C, 120–260 кбар, оливин, вадслеит, рингвудит	9.6–28	22–39		9

Примечание. 1 – [7], 2 – [37], 3 – [24], 4 – [47], 5 – [18], 6 – [4], 7 – [12], 8 – [11], 9, 10 – [10], 11 – [22], 12 – [46], 13 – [34], 14 – [20], 15 – [5], 16 – [28]. Вместо названий вадслеит и рингвудит в тексте используется термин оливин.

несмотря на низкие содержания СаО в стартовом материале (пункты 4 и 5), наряду с низкокальциевыми разностями оливина среди новообразованных фаз обнаруживаются и кальцийсодержащие разности. Возможно, отрицательную роль на вхождение кальция в решетку оливина играет и присутствие флюида при давлениях более 60 кбар, но отчетливо это не фиксируется. Основанием для этого

предположения служат данные по “сухим” системам, в которых кальцийсодержащий оливин образовывался до 175 кбар. Из приведенных в табл. 2 результатов особняком стоят экспериментальные результаты пункта 11. Несмотря на достаточно высокие содержания СаО и в стартовом материале и в стеклах, только в 3 случаях из 16 образовался кальцийсодержащий оливин. Необычной, в этой экспе-

риментальной серии, является и связь  $K_d$  оливин–расплав для кальция с температурой. В данной работе эта связь положительная и характеризуется  $R \sim 0.89$ . Тогда как для всех экспериментальных данных из 4 массивов, указанных в табл. 1 эта связь отрицательная и значения ее не превышают 0.5. Аналогичная отрицательная корреляционная связь (898 точек)  $K_d$  оливин–расплав для кальция с температурой (в виде прямой связи с  $K_d$  для магния) представлена в работе [9].

Опираясь на данные табл. 2, для некоторых корреляционных связей между содержаниями кальция в оливине и параметрами экспериментальных систем, представленных в табл. 1, можно указать и граничные значения этих влияющих величин. При содержаниях CaO в расплаве более 7–9 вес. % и продолжительности экспериментов более 90 ч можно полагать, что, независимо от других влияющих величин (состав расплава, температура, давление, флюид), новообразованные кристаллы оливина, выросшие из ультраосновных-основных расплавов в экспериментальных условиях, должны быть представлены преимущественно кальцийсодержащими разностями. Присутствие низкокальциевых разностей при соблюдении этих условий указывает на неравновесность системы расплав–оливин.

С целью проверки этих критериев, были собраны новые экспериментальные данные из публикаций, вышедших преимущественно в 2013 г. Единственным ограничением при подборке этих публикаций было использование результатов экспериментов, проведенных при давлении выше 5 кбар. Все отброшенные результаты содержали только кальцийсодержащие разности кристаллов оливина. В табл. 3 представлены эти новые экспериментальные данные по содержаниям кальция в кристаллах оливинов, выросших из расплавов основного-ультраосновного состава, образующихся при частичном плавлении эклогитов, пироксенитов, перидотитов и искусственных смесей, отвечающих предположительно составам мантийного вещества. Приведенные в таблице 3 составы оливинов представлены только кальцийсодержащими разностями до давлений 60 кбар. При более высоких давлениях низкокальциевые разности начинают появляться (пункт 11, табл. 3). Здесь среди 4 анализов только один можно считать бесспорно низкокальциевым, 3 других, судя по величине аналитической ошибки, приводимой авторами этой работы, могут попадать и в кальцийсодержащие разности. Экспериментальные результаты, собранные в табл. 3, также показывают, что до давлений 60 кбар граничные условия по содержанию CaO в стартовом материале и продолжительности экспериментов (большинство из них ограничено ~40 ч) не являются критичными. Данные табл. 2 и 3 позволяют полагать, что, при проведении экспериментов в условиях давлений более 60 кбар, основными усло-

виями для образования кальцийсодержащих разностей оливина (равновесных с расплавом) являются содержания CaO в стартовом материале – более 7–9 вес. % и продолжительность эксперимента – более 90 ч. Можно также предположить, что при давлениях более 60 кбар собственно давление начинает существенно влиять на подвижность кальция, связанную со структурными перестройками, в одной, или более средах: расплав, зона перехода расплав–кристалл, кристалл. Возможно, на результаты экспериментальных исследований при давлениях выше 60 кбар начинает сказываться и влияние летучих.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для исследования закономерностей содержания кальция в кристаллах оливина, выросших из основных-ультраосновных расплавов, были сформированы 6 выборок экспериментальных данных. 4 выборки были созданы на основе базы экспериментальных данных по фазовым равновесиям изверженных горных пород “ИНФОРЕКС”, 2 другие – по данным из публикаций в периодической печати за последние несколько лет, не вошедшие в базу данных. 4 выборки, представлены массивами экспериментальных данных, проведенных в “сухих” условиях – при атмосферном давлении (~1000 точек), при повышенном давлении до 175 кбар (~800 точек) и двумя выборками с участием флюида (вода) – насыщенными водой расплавами при давлении до 125 кбар (~300 точек) и ненасыщенными водой расплавами,  $P$  – до 35 кбар (~300 точек). Статистические характеристики, полученные по этим 4 выборкам, в виде коэффициента корреляции ( $R$ ) позволили выявить параметры системы расплав–оливин, как положительно, так и отрицательно влияющие на содержания кальция в кристаллах оливина и его полиморфных разностях (далее для упрощения будет употребляться термин оливин). Положительно влияющими на содержания кальция величинами в кристаллах оливина расплавного генезиса являются содержания кальция и железа в расплаве и содержания ряда элементов-примесей в кристаллах оливина. Возможно, положительное влияние содержания железа в расплаве наблюдается во флюидонасыщенных расплавах до давлений ~20 кбар, но это значение требует уточнения. Так, в недавно опубликованных экспериментальных данных по кристаллизации фонолитового высокожелезистого расплава [21] наблюдаются следующие закономерности. Среди новообразованных фаз присутствуют высокожелезистые разности оливина (Fa ~ 90), содержащие 0.83–1.9 вес. % CaO, при содержании CaO в стартовом материале ~2.9–3% и FeO ~12 вес. %. Это отчетливо указывает на существенное влияние содержания железа в расплаве на содержание кальция в равновесном с этим расплавом кристалле оливина.

**Таблица 3.** Условия проведения экспериментов, содержания СаО (вес. %) в кристаллах оливина и число новообразованных низко- и высококальциевых кристаллов оливина

№ п/п	Система, <i>T-P</i> условия экспериментов, новообразованные фазы	Содержание СаО в стартовом материале	Содержание СаО в стекле	Низкокальциевый оливин	Кальций-содержащий оливин
1	смесь – шпинелевый лерцолит и плагиоклаз, 1100 – 1200°C, 5 кбар, оливин	~3.6–14	~4–12	1 (содержание СаО в стекле 2.9 вес. %)	14
2	смесь – оливин, амфибол, клинопироксен, перидотит (KLB-1)–H <sub>2</sub> O, 1150–1300°C, 10 кбар, оливин		~8–16		12
3	система пироксенит–перидотит 1250°C, 10–15 кбар, оливин	~2–14	6–11		4
4	базальт–H <sub>2</sub> O, 1200–1300°C, 10–20 кбар, оливин	~8	~7–8		5
5	смесь – клинопироксен, магнезит, 1100–1300°C, 18–30 кбар, оливин	5.5–22	~11–55		19
6	пироксенит, 1300°C, 20–25 кбар, оливин	3.47	11–12		4
7	модифицированный оливиновый лейцитит, 1380–1480°C, 22–28 кбар, оливин	~11–12	~7.5–9		9
8	смесь – базальт, перидотит KLB-1, ~1450°C, 30 кбар, оливин	4.6–6	8–9		9
9	смесь – базальт, андезит, перидотит KLB-1, карбонат, 1375°C, 30 кбар, оливин	3–12.4	7.3–21		9
10	карбонат–силикатно–хлоридная система + H <sub>2</sub> O, 1400°C, 63 кбар, оливин	6–9.5	~7–21		4
11	кимберлит + H <sub>2</sub> O, 1300–1670°C, 63–75 кбар, оливин	~12.1–13.3	~14–25	4	18

Примечание. 1 – [14], 2 – [45], 3 – [30], 4 – [48], 5 – [36], 6 – [31], 7 – [23], 8 – [16], 9 – [35], 10 – [43], 11 – [44].

Величинами, понижающими содержания кальция в кристаллах оливина расплавно-генетического происхождения являются содержания магния в расплаве и кристаллах оливина, температура и давление.

Невысокие численные значения величин коэффициентов корреляции (менее 0.55) для содержания кальция в кристаллах оливина и параметрами системы расплав–оливин указывают на ограниченность различного рода уравнений, использующих для расчетов только эти величины.

Собранные в выборках данные позволили выявить граничные значения в содержаниях кальция в кристаллах оливина. Практически все кристаллы оливина, выросшие в экспериментальных условиях (“сухие” – до 175 кбар, с участием флюида – до ~30 кбар), содержат более 0.1 вес. % СаО (кальцийсодержащие разности). Присутствие 1–3% низкокальциевых оливинов (содержащих менее 0.1 вес. % СаО) в каждой из 4 выборок предположительно обязано аналитическим ошибкам и локальным неравновесиям расплав–минерал.

Выборки, представленные в таблицах 2 и 3, по составам кристаллов оливина, выросших из расплавов основного–ультраосновного состава, т.е. образовавшихся при плавлениях различных вариантов мантийного вещества с участием в ряде случаев флюидного компонента, до давлений 260 кбар, дают возможность уточнить граничные значения в этих условиях таких влияющих величин, как содержания кальция в расплаве, продолжительность эксперимента и давление. До давлений ~60 кбар, продолжительности экспериментов ~40 ч и содержаниях в расплаве СаО не менее ~3 вес. %, из этих расплавов образуются кальцийсодержащие разности кристаллов оливина. При давлениях более 60 кбар для образования кальцийсодержащих разностей оливина из расплава диапазон условий образования кальцийсодержащих разностей сужается и необходимыми становятся минимальные содержания в расплаве от ~7–9 вес. % СаО и продолжительность эксперимента 90 ч и более.

Данные, полученные по всем собранным экспериментальным результатам, находятся в хорошем согласии с выводами, полученными в [42], по результатам исследований природных разностей кристаллов оливина из магматических пород за исключением одного положения – влияния фактора глубинности на содержания СаО (менее 0.1 вес. %) в кристаллах оливина в плутонических породах. Согласно экспериментальным данным, кристаллы оливина, образовавшиеся из магматических расплавов, содержащих не менее 3 вес. % СаО в условиях давления до 60 кбар, что превышает алмазную фацию глубинности, и продолжительности кристаллизации ~40 ч должны быть представлены кальцийсодержащими разностями. При давлениях в интервале 60–260 кбар (верхняя граница собранных экспериментальных данных) содержания кальция в расплаве должны быть более 7–9 вес. % СаО и продолжительность образования кристаллов оливина более 90 ч. В природных условиях, судя по продолжительности сейсмической подготовки к извержениям (недели, месяцы), временное ограничение не играет роли. Для основных и ряда ультраосновных (кимберлитовых, коматиитовых) магм, образовавшихся при давлениях менее 60 кбар, нижняя граница в содержаниях СаО в расплавах составляет ~3 вес. %. Это дает основание полагать, что в большинстве пород основного-ультраосновного состава кристаллы оливина в вулканитах, гипабиссальных и интрузивных телах различной глубинности, включая большинство ксенолитов (предположительно магматического генезиса) должны быть представлены кальцийсодержащими разностями. Таким образом, необходимо искать другие причины для объяснения существования низкокальциевых разностей оливина в кимберлитах, интрузивных массивах и т. д.

### ВЫВОДЫ

По выборкам экспериментальных данных выявлены величины, влияющие на содержания кальция в кристаллах оливина, образовавшихся из расплавов основного-ультраосновного состава; определены граничные значения некоторых величин, влияющих на образование кальцийсодержащих разностей оливина.

Кальцийсодержащие разности оливина, согласно экспериментальным данным, должны образовываться из расплавов основного-ультраосновного состава с некоторыми ограничениями по содержаниям СаО в зависимости от давления. До глубин, соответствующих алмазной фации (~200 км), содержания СаО в расплаве должно составлять ~3 вес. % и более; до глубин ~1000 км не менее 7–9 вес. %.

Вывод об образовании кальцийсодержащих разностей оливина в глубинных условиях из магматических расплавов, полученный по эксперименталь-

ным данным, противоречит выводу, сделанному в [42] о главенствующей роли глубины кристаллизации магм среди факторов, влияющих на образование низкокальциевых разностей оливина.

Автор признателен М. Ю. Пузанкову за подготовку 4 выборок из базы данных “ИНФОРЕКС” и помощь в подготовке графики, а также рецензенту, чьи замечания указали на целесообразность расширения используемой аргументации.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Авченко О.В., Чудненко К.В., Александров И.А. Основы физико-химического моделирования минеральных систем. М.: Наука, 2009. 228 с.
2. Альмеев Р.Р., Арискин А.А. ЭВМ-моделирование расплавно-минеральных равновесий в водосодержащей базальтовой системе // Геохимия. 1996. № 7. С. 624–636.
3. Арискин А.А., Бармина Г.С. Моделирование фазовых равновесий при кристаллизации базальтовых магм. М.: Наука, 2000. 362 с.
4. Бобров А.В., Литвин Ю.А. Перидотит-эклогит-карбонатитовые системы при 7–8.5 ГПа: концентрационный барьер нуклеации алмаза и сингенезис его силикатных и карбонатитных включений // Геология и геофизика. 2009. Т. 50, № 12. С. 1571–1587.
5. Литасов К.Д., Шацкий А.Ф., Похиленко Н.П. Фазовые соотношения и плавление в системах перидотит–H<sub>2</sub>O–CO<sub>2</sub> и эклогит–H<sub>2</sub>O–CO<sub>2</sub> при давлениях до 27 ГПа // Докл. АН. 2011. Т. 437, № 5. С. 669–674.
6. Пономарев Г.П., Пузанков М.Ю. Распределение порообразующих элементов в системе основной-ультраосновной расплав–шпинель, оливин, ортопироксен, клинопироксен, плагиоклаз, по экспериментальным данным: Геологическое приложение. М.: ПРОБЕЛ-2000, 2012. 657 с.
7. Федоров И.И., Ченурнов А.И., Сонин В.М., Ченурнов А.А., Логинова А.М. Экспериментальное и термодинамическое изучение кристаллизации алмаза и силикатов в металл-силикатно-углеродной системе // Геохимия. 2008. № 4. С. 376–386.
8. Beattie P. Olivine-melt and orthopyroxene-melt equilibria // Contr. Miner. Petrol. 1993. V. 115, № 1. P. 103–111.
9. Beattie P., Ford C., Russell D. Partition coefficients for olivine-melt and orthopyroxene-melt systems // Contr. Miner. Petrol. 1991. V. 109, № 2. P. 214–224.
10. Brey G.P., Bulatov V.K., Girnis A.V. Influence of water and fluorine on melting of carbonated peridotite at 6 and 10 GPa // Lithos. 2009. V. 112 S, № 1. P. 249–259.
11. Brey G.P., Bulatov V.K., Girnis A.V. Melting of K-rich carbonated peridotite at 6–10 GPa and stability of K-phase in the upper mantle // Chem. Geol. 2011. V. 281, № 3–4. P. 333–342.
12. Brey G.P., Bulatov V.K., Girnis A.V., Lahaye Y. Experimental melting of carbonated peridotite at 6–10 GPa // J. Petrol. 2008. V. 49, № 4. P. 797–821.
13. Brey G.P., Kohler T. Geothermobarometry in four-phase lherzolites: II. New thermobarometers, and practical assessment of existing thermobarometers // J. Petrol. 1990. V. 31, № 6. P. 1353–1378.



14. *Chalot-Prat F., Falloon T.J., Green D.H., Hibberson W.O.* Melting of plagioclase + spinel lherzolite at low pressures (0.5 GPa); an experimental approach to the evolution of basaltic melt during mantle refertilization at shallow depths // *Lithos*. 2013. V. 172-173. P. 61–80.
15. *Colson R.O., McKay G.A., Taylor L.A.* Temperature and composition dependencies of trace element partitioning: olivine/melt and low-Ca pyroxene/melt // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1988. V. 52. P. 539–553.
16. *Davis F.A., Hirschman M.M.* The effects of K<sub>2</sub>O on the compositions of near-solidus melts of garnet peridotite at 3 GPa and the origin of basalts from enriched mantle // *Contr. Miner. Petrol*. 2013. V. 166, № 4. P. 1029–1046.
17. *De Hoog J.C.M., Gall L., Corner D.* Trace-element geochemistry of mantle olivine and application to mantle petrogenesis and geothermobarometry // *Chem. Geol.* 2010. V. 270, № 1-4. P. 196–215.
18. *Foley S.F., Yaxley G.M., Rosenthal A., Buhre S., Kiseeva E.S., Rapp R.P., Jacob D.E.* The composition of near-solidus melts of peridotite in the presence of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O between 40 and 60 KBar // *Lithos*. 2009. V. 112. P. 274–283.
19. *Ford C.E., Russel D.G., Craven J.A., Fisk M.R.* Olivine-liquid equilibria: temperature, pressure and composition dependence of the crystal/liquid cation partition coefficients for Mg, Fe<sup>2+</sup>, Ca, Mn // *J. Petrol.* 1983. V. 24, № 3. P. 256–265.
20. *Ghoch S., Ohtani E., Litasov K.D., Terasaki H.* Solidus of carbonated peridotite from 10 to 20 GPa and origin of magnesiocarbonatite melt in the Earth's deep mantle // *Chem. Geol.* 2009. V. 262, № 1-2. P. 17–28.
21. *Giehl C., Marks M., Nowak M.* Phase relations and liquid lines of descent an iron-rich peralkaline phonolitic melt: an experimental study // *Contr. Miner. Petrol*. 2013. V. 165, № 2. P. 283–304.
22. *Girnis A.V., Bulatov V.K., Brey G.P.* Formation of primary kimberlite melts – constraints from experiments at 6–12 GPa and variable CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O // *Lithos*. 2011. V. 127, № 3-4. P. 401–413.
23. *Grove T.L., Holbig E.S., Barr J.A., Till C.B., Krawczynski M.J.* Melting of garnet lherzolite: experiments, models and comparison to melt of pyroxenite and carbonated lherzolite // *Contr. Miner. Petrol*. 2013. V. 166, № 3. P. 887–910.
24. *Hirose K.* Phase transitions in pyrolitic mantle around 670-km depth: implications for upwelling of plumes from the lower mantle // *J. Geophys. Res.* 2002. V. 107, № B4. P. ECV 3-1–3-12.
25. *Jakobsson S., Holloway J.R.* Mantle melting in equilibrium with an iron-wustite-graphite buffered COH-fluid // *Contr. Miner. Petrol*. 2008. V. 155, № 2. P. 247–256.
26. *Jurewicz A.J.G., Watson E.B.* Cations in olivine, part 1: calcium partitioning and calcium-magnesium distribution between olivines and coexisting melts, with petrologic applications // *Contr. Miner. Petrol*. 1988. V. 99, № 1. P. 176–185.
27. *Jurewicz A.J.G., Watson E.B.* Cations in olivine, part 2: diffusion in olivine xenocrysts, with applications to petrology and mineral physics // *Contr. Miner. Petrol*. 1988. V. 99, № 1. P. 186–201.
28. *Keshav S., Gudfinnsson G.H., Presnall D.C.* Melting phase relations of simplified carbonated peridotite at 12–26 GPa in the systems CaO–MgO–SiO<sub>2</sub>–CO<sub>2</sub> and CaO–MgO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub>–CO<sub>2</sub>: highly calcic magmas in the transition zone of the Earth // *J. Petrol.* 2011. V. 52, № 11. P. 2265–2291.
29. *Kohler T.P., Brey G.P.* Calcium exchange between olivine and clinopyroxene calibrated as a geothermobarometry for natural peridotites from 2 to 60 KB with applications // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1990. V. 54. P. 2375–2388.
30. *Lambart S., Laporte D., Provost A., Schiano P.* Fate of pyroxenite-derived melts in the peridotitic mantle: thermodynamic and experimental constraints // *J. Petrol.* 2012. V. 53, № 3. P. 451–476.
31. *Lambart S., Laporte D., Schiano P.* Markers of the pyroxenite contribution in the major-element compositions of oceanic basalts: review of the experimental constraints // *Lithos*. 2013. V. 160-161. P. 14–36.
32. *Leeman W.P., Sheidegger K.F.* Olivine/liquid distribution coefficients and a test for crustal–liquid equilibrium // *Earth Planet. Sci. Lett.* 1977. V. 35, № 2. P. 247–257.
33. *Libourel G.* Systematics of calcium partitioning between olivine and silicate melt: implications for melt structure and calcium content of magmatic olivines // *Contr. Miner. Petrol*. 1999. V. 136, № 1. P. 63–80.
34. *Litasov K.D., Ohtani E.* Phase relations in the peridotite–carbonate–chloride system at 7.0–16.5 GPa and the role of chlorides in the origin of kimberlite and diamond // *Chem. Geol.* 2009. V. 262, № 1-2. P. 29–41.
35. *Mallik A., Dasgupta R.* Reactive infiltration of MORB-eclogite-derived carbonated silicate melts into fertile peridotite at 3 GPa and genesis of alcalic magmas // *J. Petrol.* 2013. V. 54, № 11. P. 2267–2300.
36. *Martin A.M., Righter K.* Melting of clinopyroxene + magnesite in iron-bearing planetary mantles and implications for the Earth and Mars // *Contr. Miner. Petrol*. 2013. V. 166, № 4. P. 1067–1098.
37. *Mitchell R.H.* Experimental studies at 5–12 GPa of the Omdamatjie hypabyssal kimberlite // *Lithos*. 2004. V. 76, № 1-4. P. 551–564.
38. *Mysen B.O.* Olivine/melt transition metal partitioning, melt composition, and melt structure-melt polymerization and Q<sub>n</sub>-speciation in alkaline earth silicate systems // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2008. V. 72, № 19. P. 4796–4812.
39. *Mysen B.O., Dybinsky E.V.* Melt structural control on olivine/melt partitioning of Ca and Mn // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2004. V. 68, № 7. P. 1617–1633.
40. *Purton J.A., Blundy J.D., Allan N.L.* Computer simulation of high-temperature, forsterite–melt partitioning // *Amer. Min.* 2000. V. 85. P. 1087–1091.
41. *Putirka K.D.* Thermometers and barometers for volcanic systems // *Review in mineralogy and geochemistry*. 2008. V. 69. P. 61–120.
42. *Simkin T., Smith L.V.* Minor-element distribution in olivine // *J. Geol.* 1970. V. 78, № 3. P. 304–325.
43. *Sokol A.G., Kupriyanov I.N., Palyanov Y.N.* Partitioning of H<sub>2</sub>O between olivine and carbonate-silicate melts at 6.3 GPa and 1400°C: implications for kimberlite formation // *Earth Planet. Sci. Lett.* 2013. V. 383. P. 58–67.
44. *Sokol A.G., Kupriyanov I.N., Palyanov Y.N., Kruk A.N., Sobolev N.V.* Melting experiments on the Udachnaya kimberlite at 6.3–7.5 GPa: implications for the role of H<sub>2</sub>O in magma generation and formation of hydrous olivine // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2013. V. 101. P. 133–155.
45. *Sorbadere F., Medard F., Laporte D., Schiano P.* Experimental melting of hydrous peridotite-pyroxenite mixed sources: constraints on the genesis of silica-undersaturated

- rated magmas beneath volcanic arcs // *Earth and Planet. Sci. Let.* 2013. V. 384. P. 42–56.
46. *Tenner T.J., Hirschman M.M., Withers A., Ardia P.* H<sub>2</sub>O storage capacity of olivine and low-Ca pyroxene from 10 to 13 GPa: consequences for dehydration melting above the transition zone // *Contr. Miner. Petrol.* 2012. V. 163, № 2. P. 297–316.
47. *Till C.B., Grove T.L., Withers A.S.* The beginning of hydrous wedge melting // *Contr. Miner. Petrol.* 2012. V. 163, № 4. P. 669–688.
48. *Weaver S.L., Wallance P.J., Johnston A.D.* Experimental constraints on the origins of primitive potassic lavas from the Trans-Mexican Belt // *Contr. Miner. Petrol.* 2013. V. 166, № 3 P. 825–843.
49. *Zanetti A., Tiepolo M., Oberti R., Vannucci R.* Trace-element partitioning in olivine: modeling of a complete data set from a synthetic hydrous basanite melt // *Chem. Geol.* 2010. V. 270, № 2. P. 196–215.

Рецензент О.К. Иванов

## The calcium content in olivine crystals grown from experimental melts. Part 1

G. P. Ponomaryov

*Institute of Volcanology and Seismology FEB RAS*

The article presents revealed patterns of calcium content in olivine crystals in the system “mafic-ultramafic melt–olivine” within a wide range of conditions. These patterns were revealed using processed experimental data from “INFOREX” database. The author separates two groups of parameters in the “melt–olivine” system, which are responsible for decrease or increase of calcium content in olivine. As appear during experiments low-calcium olivine is caused first of all by low calcium content in the melt regardless of the pressure and temperature.

Key words: *experiment, melt, olivine, calcium*